

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103956

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/65
C08K 5/523
// B29C 41/18
B29K 75:00

(21)Application number : 10-272715

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.09.1998

(72)Inventor : OMORI HIDEKI
TAKAI YOSHITSUGU
UKAI JUNZO
NISHIMURA HIDEO
KOBAYASHI KAZUO
NOMURA MASATO

(54) POLYURETHANE RESIN-BASED SLASH MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a polyurethane resin-based slash molding material having a soft feeling even at a lower temperature, not causing fogging, having long-term durability under exposure to UV and at a higher temperature, excellent in both durability such as chemical resistance and pigment dispersibility, scarcely causing color unevenness even in the case of light color and capable of imparting molded products such as automotive instrument panels by including a specific elastomer, plasticizer or the like.

SOLUTION: This material includes (A) a thermoplastic polyurethane elastomer having 10,000-50,000 number average molecular weight and 120-200° C thermally softening initiation temperature, (B) a plasticizer and (C) a radically polymerizable unsaturated group-including compound and, optionally, (D) an additive. It is pref. that one molecule of the component C has 3-6 radically polymerizable unsaturated groups, the weight ratio of (the component A/the component C) is [100/(0.1-10)], the prepared material is fine particles having 50-400 μm average particle diameter and the content of particles having <100 μm particle diameter is 50 wt.% or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3014094

[Date of registration]

17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-103956
(P2000-103956A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 75/04
C 0 8 G 18/65
C 0 8 K 5/523
// B 2 9 C 41/18
B 2 9 K 75:00

C 0 8 L 75/04
C 0 8 G 18/65
C 0 8 K 5/523
B 2 9 C 41/18

4 F 2 0 5
A 4 J 0 0 2
4 J 0 3 4

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-272715

(22) 出願日

平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(74) 代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリ塩化ビニル樹脂系のものに比べ、低温特性、耐フオッキング性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れた成型物得ることのできるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~50,000で、熱軟化開始温度が120~200℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー (A)、可塑剤 (B)、ラジカル重合性不飽和基含有化合物 (C)、および必要により添加剤からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10,000~50,000で、熱軟化開始温度が120~200℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ラジカル重合性不飽和基含有化合物(C)、および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料。

【請求項2】 (C)の1分子あたりのラジカル重合性不飽和基の数が3~6個である請求項1記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 (C)のラジカル重合性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基および(メタ)アリル基からなる群より選ばれる1種以上である請求項1または2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 (A)が過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)とを反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーである請求項1~3いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 (A)と(C)の重量比が、100:(0.1~10)である請求項1~4いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項6】 平均粒径が50~400 μ mの粉体であり、かつ100 μ m未満の粒子の含有量が50重量%以下である請求項1~5いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、低温においてもソフト感を有し、紫外線照射下および高温下での長期耐久性を有する成形体を与えるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCという)系粉末がこのような用途に使用されている(例えば特開平5-279485号公報)。しかし、軟質化されたPVCは低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化に

よる黄変の問題があった。上記問題点を解決し、低分子可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PVCに柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが提案されている(例えば特公昭53-29705号、特公昭59-39464号、特公昭60-30688号各公報)。しかしながら、これらのいずれにおいても主体樹脂がPVCであるため、成形物のフォギングの問題は依然として解決されず、また可塑剤の樹脂に対する相溶性が不十分なため顔料の分散性が悪く淡色では色ムラが発生し易いという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点が改善された、低温においてもソフト感を有し、ほとんどフォギングがなく、紫外線照射下および高温下での長期耐久性を有し、耐薬品性などの耐久性に優れ、顔料分散性に優れるため淡色でも色ムラのない自動車インストルメントパネル等の成形体を得ることのできるスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、数平均分子量が10,000~50,000で、熱軟化開始温度が120~200℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ラジカル重合性不飽和基含有化合物(C)、および必要により添加剤からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料である。

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)とを反応させることにより得られる。

【0006】上記脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等]；②炭素数4~15の脂環族ジイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジ

イソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン等】；③炭素数8～15の芳香脂肪族ジイソシアネート〔m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等】；④これらのジイソシアネートの変性物（カーボジミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物）；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはIPDIおよび水添MDIである。

【0007】上記高分子ジオール（a2）としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステル、酸ハライド等〕との縮合重合によるもの；②低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0009】上記低分子ジオールの具体例としては脂肪族ジオール類〔直鎖ジオール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど）など】；環状基を有するジオール類〔たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの：脂肪族環状基含有ジオール（1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、水添ビスフェノールAなど）、芳香族環状基含有ジオール（m-、およびp-キシリレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSのアルキレンオキシド付加物、ジヒドロキシナフタレンのアルキレンオキシド付加物、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートなど）】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジオールおよび環状基を有するジオールである。

【0010】上記①のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸〔コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など〕、炭素数8～12の芳香族ジカルボン酸〔テレフタル酸、イソフタル酸など〕、これらのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキルエステル（ジメチルエ

ステル、ジエチルエステルなど）、酸ハライド（酸クロライド等）など】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0011】上記②のラクトンモノマーとしては γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレリラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】上記ポリエーテルジオールとしては、2個の水酸基含有化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など）にアルキレンオキシドが付加した構造の化合物があげられる。

【0013】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類〔ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど〕、単環フェノール類〔カテコール、ヒドロキノンなど〕などが挙げられる。

【0014】上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、1,2-、1,3-、1,4-もしくは2,3-ブチレンオキシド、ステレンオキシド、炭素数5～10またはそれ以上の α -オレフィンオキシド、エピクロヒドリンおよびこれらの2種以上の混合物（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

【0015】これらのうち好ましいものは、2価フェノール類にアルキレンオキシドが付加したものであり、さらに好ましいものは2価フェノール類にEOが付加したものである。

【0016】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0017】これら高分子ジオール（a2）のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、更に好ましいもの低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

【0018】該（a2）の数平均分子量は通常500～10,000、好ましくは800～5,000、さらに好ましくは1,000～3,000である。数平均分子量が500未満では十分なソフト感が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。なお、ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレンなどの分子量標準サンプルから得た検量線を基に算出できる。

【0019】該（a2）と共に必要により使用される低分子ジオール（a3）としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該（a3）として好ましいものは脂肪族ジオールである。

【0020】熱可塑性ポリウレタンエラストマー（A）の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a）を形成する際の（a1）、（a2）および（a3）のモル比は、（a1）1モルに対し、（a2）

は通常0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.4モル、(a3)は通常0~0.2モル、好ましくは0.05~0.15モルである。また、該ウレタンプレポリマー(a)の遊離イソシアネート基含量は通常1~10重量%、好ましくは3~6重量%である。

【0021】該熱可塑性ポリウレタンエラストマー

(A)は、上記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)に脂肪族系ジアミン(b1)および脂肪族モノアミン(b2)を反応させることにより得られる。

【0022】上記(b1)としては、脂環族ジアミン

[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0023】上記(b2)としては、モノアルキルアミン[メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等]；ジアルキルアミン[ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等]；アルコールアミン[モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはジアルキルアミンであり、特に好ましいものはジプロピルアミンおよびジブチルアミンである。

【0024】上記(A)の形成反応において、ウレタンプレポリマー(a)のイソシアネート基1当量に対する(b1)の当量比は、通常0.2~0.7当量、好ましくは0.3~0.6当量であり、また(b2)の当量比は、通常0.02~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0025】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の粉体の製造方法としては特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①ブロック状またはペレット状の(A)を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、(A)の粉体を得る方法。

②(A)を溶解しない有機溶剤(n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなど)中で(A)の非水分散体を形成させ、該非水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法(例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法)。

③分散剤を含有した水中で(A)の水分散体を形成させ、該水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法(例えば特開平07-133423号および

特開平08-120041号各公報明細書に記載の方法)。

これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易に得られる点で③の方法が好ましい。

【0026】該(A)の数平均分子量は10,000~50,000、好ましくは15,000~30,000である。数平均分子量が10,000未満では所望の破断強度のスラッシュ成形体を得ることができず、50,000を越えると熱溶融時の溶融粘度が上昇し成形が困難になる場合がある。

【0027】該(A)の熱軟化開始温度は通常120~200℃、好ましくは130~150℃である。熱軟化開始温度が120℃未満では樹脂粉末同士のブロッキングが発生し易く、200℃を超えると平滑な表面を有する成形体を得ることが困難になる場合がある。

【0028】本発明において使用される可塑剤(B)としては、フタル酸エステル類[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]；脂肪族2塩基酸エステル類[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等]；トリメリット酸エステル類[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等]；脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル等]；安息香酸エステル類[ジエチレングリコールジ安息香酸エステル、ジプロピレングリコールジ安息香酸エステル等]；脂肪族リン酸エステル類[トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブチルホスフェート等]；芳香族リン酸エステル類[トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート等]；ハロゲン脂肪族リン酸エステル類[トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブromoオペンチル)ホスフェート等]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0029】本発明のスラッシュ成形用材料において、(A)に対する(B)の配合割合は、(A)100重量部あたり、通常2~80重量部、好ましくは5~50重量部である。(B)が2重量部未満であれば、成形時の溶融粘度が高く成形が困難となり、80重量部を越えると成形表皮の表面に(B)が経時的にブリードアウトする問題がある。

【0030】本発明で用いられるラジカル重合性不飽和基含有化合物(C)としては、(メタ)アクリル酸と多価アルコール類とのエステル[例えばエチレングリコ-

ルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等];(メタ)アリルアルコールと多価カルボン酸類とのエステル[例えばジアリルフタレート、トリメリット酸トリアリルエステル等];多価アルコール類のポリ(メタ)アリルエーテル[例えばペンタエリスリトールトリ(メタ)アリルエーテル等];多価アルコール類のポリビニルエーテル[例えばエチレングリコールジビニルエーテル等];多価アルコール類のポリプロピレニルエーテル[例えばエチレングリコールジプロピレニルエーテル等];マレイン酸とジオールとのエステル[例えばエチレンジマレエート等];イタコン酸とジオールとのエステル[例えばエチレンジイタコネート等]が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合速度の点で、(メタ)アクリル酸と多価アルコール類とのエステル、アリルアルコールと多価カルボン酸類とのエステルおよび多価アルコール類のポリアリルエーテルであり、特に好ましいものはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである。該

(C) 1分子あたりの不飽和基数は、通常2~10、好ましくは3~6である。官能基数が2未満では耐久性向上効果が不十分であり、10を越える化合物は高分子量となるため粘度が高くなり取り扱いが困難となる。該(C)は、ポリウレタンエラストマー(A)が光(紫外線)や熱により劣化する際に生じるラジカルを捕捉して(C)自体が重合し、その結果スラッシュ成形体に優れた耐光老化性および耐熱老化性等の長期耐久性を付与する作用を有する。

【0031】本発明における該(C)の使用量は、ポリウレタンエラストマー(A)100重量部あたり、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。(C)の量を上記範囲内とすることで耐久性に優れたスラッシュ成形体を得ることができる。

【0032】本発明のスラッシュ成形用材料には、必要により安定剤、顔料およびその他の添加剤を任意に含有させることができる。

【0033】安定剤としては特に限定されず、公知の酸化防止剤および/または紫外線吸収剤を使用することができ、その量は(A)100重量部あたり、通常5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。酸化防止剤としては、フェノール系[たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、p-チル化ヒドロキシアニソール等];ビスフェノール系[たとえば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等];リン系[たとえばトリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等]が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系[たとえば2,4-

-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等];ベンゾトリアゾール系[たとえば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等];サリチル酸系[たとえばフェニルサリシレートなど];ヒンダードアミン系[たとえばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等]が挙げられる。

【0034】顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができ、

(A)100重量部あたり、通常0.01~5重量部配合される。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0035】その他の添加剤としては、ブロッキング防止剤、離型剤、架橋剤、難燃剤等が挙げられる。

【0036】本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、たとえば下記の方法が例示できる。

①(A)の粉体、(B)、(C)および必要により添加剤を一括して混合装置で混合する方法。

②あらかじめ(B)、(C)および必要により添加剤を混合しておき、これを(A)の粉体と混合する方法。

③(A)の粉体を製造する任意の段階であらかじめ(B)、(C)および必要により添加剤の一部または全部を含有させておく方法。

これらうちでは製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

【0037】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置としては、高速剪断混合装置[例えばヘンシェルミキサー(商品名)等]、低速混合装置[例えばナウタミキサー、プラネタリーミキサー等]等が挙げられる。

【0038】本発明のスラッシュ成形用材料の平均粒径は50~400 μ m、好ましくは100~300 μ m、特に好ましくは130~200 μ mである。平均粒径が50 μ m未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難になり、400 μ mを越えると成形した表皮にピンホールが発生しやすくなる。また、100 μ m未満の粒子の割合は通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。50重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。

【0039】また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、

好ましくは 40° 以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。なお、ここでいう平均粒子径は「TUBTEC」、レーゼンテック社製」などの粒度分布測定機で測定した篩い下50%の粒子径の値であり、安息角およびスパチュラ角は「パウダーテスト」、ホツカワミクロン社製」で測定される値である。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0041】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量が2,000、ヒドロシキル価が56のポリカプロラクトンジオール「ブラクセルL220A」、(株)ダイセル製」820部を投入し3mmHgの減圧下で 110°C に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート(IPDI)120部を投入し、 110°C で10時間反応を行いイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.4%であった。ピーカーに、該ウレタンプレポリマー230部を投入した後、ポリビニルアルコール「PVA-235」、(株)クラレ製」3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、 50°C で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤「サイロイド978」(微粉末シリカ)、富士デヴィソン化学製」1部および耐光安定剤「D1C-TBS」、大日本インキ化学工業製」0.5部を加えウレタンエラストマー粉末を調製した。該ウレタンエラストマー粉末の数平均分子量(GPC測定による)は40,000、平均粒径は $135\mu\text{m}$ 、示差熱分析による熱軟化開始温度は 145°C であった。

【0042】実施例1

製造例1で得たウレタンエラストマー粉末100部、(C)の成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート「ネオマーDA-600」、三洋化成工業(株)製」3部、(B)の成分としてジフェニルホスフエートのヒドロキノン縮合物「CR733S」、大八化学(株)製」10部および添加剤として酸化チタン「タイペークR-820」、石原産業(株)製」1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、 100°C で1時間熟成した後 40°C まで冷却し、ブロッキング防止剤「サイロイド978」

(微粉末シリカ)、富士デヴィソン化学製」1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料(S1)を得た。粒度分布測定機「TUBTEC」、レーゼンテック社製」を用いて測定した(以下同様)この(S1)の平均粒径は $177\mu\text{m}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子含量は12%であった。

【0043】実施例2

実施例1のジペンタエリスリトールペンタアクリレート3部の替わりに、トリメチロールプロパントリアクリレート「ネオマーTA-300」、三洋化成工業(株)製」3部を使用する以外は同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S2)を得た。この(S2)の平均粒径は $185\mu\text{m}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子含量は5%であった。

【0044】実施例3

実施例1のジペンタエリスリトールペンタアクリレート3部の替わりに、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル「P-30」大阪ソーダ(株)製」3部を使用する以外は同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S3)を得た。この(S3)の平均粒径は $182\mu\text{m}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子含量は8%であった。

【0045】実施例4

実施例1のジペンタエリスリトールペンタアクリレート3部の替わりに、エチレングリコールジメタクリレート5部を使用する以外は同じ方法で、本発明のスラッシュ成形用材料(S4)を得た。この(S4)の平均粒径は $165\mu\text{m}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒子含量は16%であった。

【0046】比較例1

実施例1に使用したジペンタエリスリトールペンタアクリレートを使用しないこと以外は同じ方法で、比較のためのスラッシュ成形用材料(S5)を得た。この(S5)の平均粒径は $173\mu\text{m}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 未満の平均粒径は12%であった。

【0047】物性測定例1

実施例1~4および比較例1で得た(S1)~(S5)をそれぞれ 220°C に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。破断強度および伸び率(25°C)、低温破断強度および伸び率(-35°C)、硬度:JIS-K6301に準じて測定した。外観:シート表面の色ムラを下記評価基準で目視判定した。

○:均一、△:僅かに色ムラが確認できる、×:色ムラ有り

【0048】

【表1】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
伸び率 (%)	360	330	380	370	320
破断強度 (MPa)	12	11	13	14	13
低温伸び率 (%)	250	275	270	290	280
低温破断強度 (MPa)	20	18	17	20	17
硬度 (JISA)	75	73	75	73	73
外観	○	○	○	○	○

【0049】物性測定例2

物性測定例1と同様にして得た(S1)～(S5)の各成形シートをモールド内にセットした状態でその上にウレタンフォーム形成成分[E0チップドポリプロピレントリオール(数平均分子量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリックMDI61.5部からなる]を添加し発泡密着させ、(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を120℃の循環乾燥器内で500時間熱処理した後、該

成形体からウレタンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

伸び率(25℃、-35℃): JIS-K6301に準じて測定した。

外観: 下記評価基準で目視判定した。

○: 変化無し、×: 変化有り

【0050】

【表2】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
熱処理後の伸び (%) (25℃)	300	370	360	350	110
熱処理後の伸び (%) (-35℃)	110	98	220	210	60
外観	○	○	○	○	×

【0051】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体をそれぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形体からウレタンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。

伸び率(25℃、-35℃): JIS-K6301に準じて測定した。

外観: 下記評価基準で目視判定した。

○: 変化無し、×: 変化有り

【0052】

【表3】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
フートメー処理後の伸び (%) (25℃)	260	270	300	280	10
フートメー処理後の伸び (%) (-35℃)	135	140	120	180	0
外観	○	○	○	○	×

【0053】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. とくに耐光老化性および耐熱老化性等の耐久性に優れた成形体を得ることができる。
2. 適度な硬度を有し、低温での柔軟性（ソフト感）に優れた成形体を得ることができる。

3. 熱溶融性に優れるため、色ムラがなく外観の優れた成形体を得ることができる。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成型体は、インパネをはじめ各種自動車内装材として特に有用である。また、表皮付きソファ等インテリア家具など他の成形品への応用も可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日（1999. 8. 2）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー（A）は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート（a1）と、数平均分子量500～10,000の高分子ジオール（a2）および必要により低分子ジオール（a3）とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a）と、脂肪族系ジアミン（b1）および脂肪族モノアミン（b2）とを反応させることにより得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】上記（b1）としては、脂環族ジアミン[4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

フロントページの続き

(72)発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 鶴飼 順三

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 西村 秀雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 小林 一夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野村 真人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4F205 AA31A AB07 AB19 AC04B
AE10 AH25 GA13 GB01 GC04
GE03 GE24 GF01 GF02 GF47
4J002 CK021 ED027 EH036 EH077
EH096 EH107 EH126 EH146
EH147 EW046 EW056 FD026
FD030 FD090 FD130 FD160
GN00
4J034 DF11 DF12 DF16 DF17 DF20
DF22 DG03 DG04 DG05 DG14
DG29 FA04 FB04 FC02 HA07
HB06 HB09 HC03 HC09 HC12
HC17 HC22 HC34 HC52 HC71
HC73 JA42 MA12 OA05 OB03
OB15 OD06 RA12